

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-122977

(43)Date of publication of application : 08.05.2001

(51)Int.CI. C08J 5/00
C08K 5/5313
C08L 33/20
D01F 6/54
//(C08L 33/20
C08L 67:04)

(21)Application number : 11-305444

(71)Applicant : SANKO CHEM CO LTD

(22)Date of filing : 27.10.1999

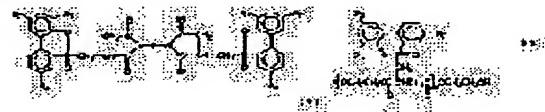
(72)Inventor : SAITO TORANOSUKE
IKEMOTO KENICHI
HIRAYAMA TAKUMI
SUMITOMO HIROSHI
KISHIMOTO DAISHIRO

(54) FLAME-RETARDANT POLYACRYLONITRILE-BASED RESIN MOLDED PRODUCT

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a polyacrylonitrile-based resin molded product having effective flame retardancy and emitting no toxic gas when burned.

SOLUTION: This flame-retardant polyacrylonitrile-based resin molded product is obtained by incorporating the corresponding polyacrylonitrile-based resin molded product with a phosphorus-contg. diimide compound of formula (1) and a phosphorus-contg. polyester compound of formula (2), wherein X₁, X₂ and X₃ are each H, a halogen, lower alkyl or the like; R is an alkylene or the like; and n is an average polymerization degree.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision
of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (JP)

5/11
(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-122977

(P 2 0 0 1 - 1 2 2 9 7 7 A)

(43) 公開日 平成13年5月8日 (2001.5.8)

(51) Int. Cl. ⁷	識別記号	F I	マークト [*] (参考)
C 0 8 J 5/00	CEY	C 0 8 J 5/00	CEY 4F071
C 0 8 K 5/5313		C 0 8 K 5/5313	4J002
C 0 8 L 33/20		C 0 8 L 33/20	4L035
D 0 1 F 6/54		D 0 1 F 6/54	C F

審査請求 未請求 請求項の数6 OL (全 6 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平11-305444

(22) 出願日 平成11年10月27日 (1999.10.27)

(71) 出願人 000144290
株式会社三光開発科学研究所
大阪府茨木市五日市1丁目10番24号
(72) 発明者 齊藤 実之助
大阪府茨木市山手台5丁目17番21号
(72) 発明者 池本 憲一
滋賀県守山市下之郷町657番1号 株式会社
三光開発科学研究所滋賀研究所内
(72) 発明者 平山 卓美
大阪府茨木市五日市1丁目10番24号 株式
会社三光開発科学研究所内
(74) 代理人 100065385
弁理士 山下 積平

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 難燃性ポリアクリロニトリル系樹脂成形品

(57) 【要約】

【課題】 有効な難燃性を有し、かつ燃焼に際して有害なガスを発生しないポリアクリロニトリル系樹脂成形品を提供する。

【解決手段】 ポリアクリロニトリル系樹脂成形品に、式(1)で示される含りんジイミド化合物及び式(2)で示される含りんポリエステル化合物 [X₁、X₂ 及び X₃ は同一又は相異なって水素原子、ハロゲン原子、低級アルキル基等、Rはアルキレン基等を表わし、nは平均重合度を表わす。] で示される含りんポリエステル化合物を含有せしめてなる難燃性ポリアクリロニトリル系樹脂成形品。

【化13】

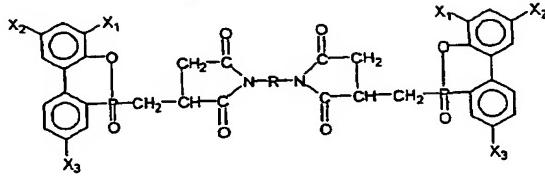


FP04-0105-
COWO-NC
04.7.-6
SEARCH REPORT

1

【特許請求の範囲】

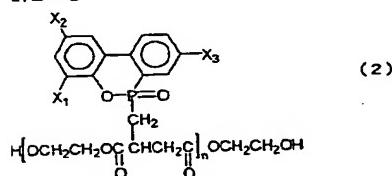
【請求項1】 アクリロニトリルを構成成分として有す



(1)

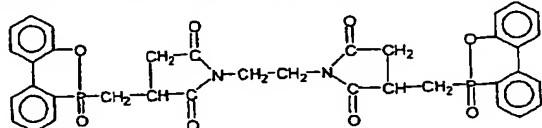
[一般式(1)で、X₁、X₂及びX₃は同一又は相異なって水素原子、ハロゲン原子、低級アルキル基、シクロアルキル基、アリール基又はアラルキル基を、Rはアルキレン基、シクロアルキレン基、アリーレン基又はキシリレン基を、表わす。]で示される含りんジイミド化合物、及び一般式(2)

【化2】



(2)

[一般式(2)で、X₁、X₂及びX₃は一般式(1)におけると同じ意義を表わし、nは1以上の正数で平均

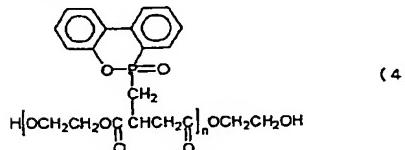


(3)

で示される化合物である、請求項1～4のいずれかに記載の難燃性ポリアクリロニトリル系樹脂成形品。

【請求項6】 一般式(2)で示される含りんポリエステル化合物が、一般式(4)

【化4】



(4)

[一般式(4)で、nは平均重合度で、2ないし30である。]で示される含りんポリエステル化合物である、

るポリアクリロニトリル系樹脂成形品に、一般式(1)

【化1】

2

重合度を表わす。]で示される含りんポリエステル化合物から選ばれる1種以上の化合物を、該ポリアクリロニトリル系樹脂に対して2～30重量%含有せしめてなることを特徴とする、難燃性ポリアクリロニトリル系樹脂成形品。

【請求項2】 ポリアクリロニトリル系樹脂成形品が織維状成形品である、請求項1記載の難燃性ポリアクリロニトリル系樹脂成形品。

20 【請求項3】 アクリロニトリル含有率が85重量%以上である、請求項1又は2記載の難燃性ポリアクリロニトリル系樹脂成形品。

【請求項4】 アクリロニトリル含有率が35ないし85重量%未満である、請求項1又は2記載のポリアクリロニトリル系樹脂成形品。

【請求項5】 一般式(1)で示される含りんシイミド化合物が、構造式(3)

【化3】

40

請求項1～5のいずれかに記載の難燃性ポリアクリロニトリル系樹脂成形品。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は難燃性ポリアクリロニトリル系樹脂成形品に関し、特に織維状成形品に関する。

【0002】

【従来の技術】 アクリロニトリルを重合成分として含有する合成樹脂は、その成形性、物理的、化学的性質に優れ、アクリロニトリルを重合成分として85重量%（以下単に%と表示する）以上含有するものはアクリリック樹脂と称し、35～85%未満含有のものはモダクリリック樹脂と称して、その使用目的に応じて他の共重合成

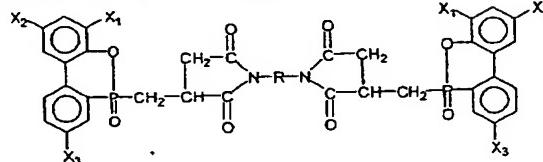
50

分、例えばアクリル酸系、メタクリル酸系、塩化ビニル系、スチレン系、ブタジエン系等の化合物とランダム重合、グラフト重合あるいはブロック重合せしめて種々の共重合樹脂が製造されている。

【0003】特に繊維状成形品においては、共重合成分としてアクリル酸、メタクリル酸、それらの低級アルキルエステル、アクリルアミド、塩化ビニル、塩化ビニリデン、酢酸ビニル等が使用される。又、染色性付与目的等のためにその他のモノマーが添加されることもある。その重合は通常のビニル系重合方法に従い、重合開始剤の存在下で、パルク、エマルジョン、懸濁、スラリー等の方法が採用される。

【0004】ポリアクリロニトリル系樹脂としては、AAS樹脂、AES樹脂、AS樹脂、ABS樹脂等と称するものが例示される。

【0005】アクリロニトリルを含有した合成樹脂繊維は、保湿性、耐候性、耐熱性が良く、弾性度、強度にも優れている。重合生成樹脂の紡糸には、溶融押出法、湿

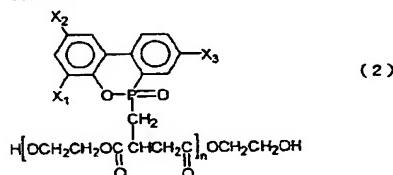


(1)

【0009】[一般式(1)で、X₁、X₂及びX₃は同一又は相異なって水素原子、ハロゲン原子、低級アルキル基、シクロアルキル基、アリール基又はアラルキル基を、Rはアルキレン基、シクロアルキレン基、アリーレン基又はキシリレン基を、表わす。]で示される含りんジイミド化合物、及び一般式(2)

【0010】

【化6】



【0011】[一般式(2)で、X₁、X₂及びX₃は一般式(1)におけると同じ意義を表わし、nは1以上の正数で平均重合度を表わす。]で示される含りんポリエステル化合物から選ばれる1種以上の化合物を、該ポリアクリロニトリル系樹脂に対して2ないし30重量%含有せしめてなることを特徴とする、難燃性ポリアクリロニトリル系樹脂成形品である。

式紡糸法、乾式紡糸法等が採用されるが、工業的には湿式及び乾式紡糸法が主流である。近来、繊維製品特に合成繊維の難燃化の要求は各使用分野において高まっており、ポリアクリル系樹脂繊維成形品においても同様である。ポリアクリロニトリル系樹脂はいわゆる極限酸素指数 (LOI) が19.9 [H. レーウイン、S. M. アトラス、E. M. ピアース：高分子材料の難燃加工 (大人書館)、第15頁、引用文献A] と易燃性であり、その難燃化についての要望が大きいものの1つである。

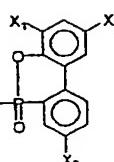
【0006】本発明の目的は、難燃性に優れたポリアクリロニトリル系樹脂成形品を提供する。

【0007】

【課題を解決するための手段】すなわち、本発明は、アクリロニトリルを構成成分として有するポリアクリロニトリル系樹脂成形品に、一般式(1)

【0008】

【化5】



(1)

【0012】

【発明の実施の形態】本発明に係わる含りん難燃剤のポリアクリロニトリル系樹脂への混合は、一般的な方法により行ない得る。例えば、ポリアクリロニトリル系樹脂と本発明に係わる難燃化剤の所定量とを予め良好に粉碎混合したものを、溶融混練押出機でペレット成形して目的の成形を行なう。

【0013】繊維状成形においては、紡糸用ポリアクリロニトリル系樹脂溶液の調製に当て、ポリアクリロニトリル系樹脂と本難燃剤の所定量とを予め良好に添加混合されたものを用いる。紡糸方法は通常行なわれる湿式方法や乾式方法が採用され、その後延伸処理に付される。

【0014】その添加量はポリアクリロニトリル系樹脂の2~30%である。2%未満の場合は成形品の難燃効果が十分でなく、30%を越えるとは樹脂本来の特性を低下せしめるのみならず、難燃効果にも最早増加は認め難くなる。

【0015】本発明の目的が發揮される範囲内において、他の添加剤例えば充填剤、安定剤、可塑剤、潤滑剤、帯電防止剤、着色剤等の併用も可能である。

【0016】一般式(1)で示される含りんジイミド化合物としては、X₁=X₂=X₃=-H; X₁=-C

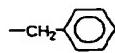
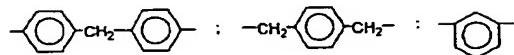
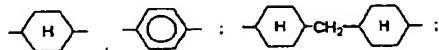
1, X₂=X₃=-H; X₁=X₂=-Cl, X₃=-

5

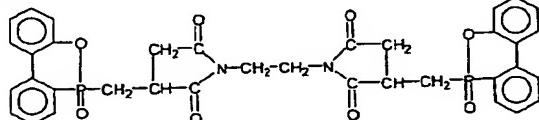
$H; X_1 = X_3 = -H, X_2 = -Br; X_1 = X_2 = -Br, X_3 = -H; X_1 = X_3 = -H, X_2 = -CH_3; X_1 = X_2 = X_3 = -CH_3; X_1 = X_3 = -H, X_2 =$

【0017】

【化7】

【0018】; $X_1 =$ 

【0022】等が例示される。好ましくは構造式(3)で示される化合物である。



【0023】

【化10】

(3)

【0024】一般式(1)の含りんジイミド化合物は、例えば9,10-ジヒドロ-9-オキサ-10-ホスファフェナントレン-10-オキシド(HCA)、イタコン酸及び対応するジアミノ化合物とから付加反応、ジイミド化反応を経て製造される(特公平4-12276号公報)。

【0025】一般式(2)で示される含りんポリエステル化合物としては、 $n=2 \sim 30$ 、特に $n=4 \sim 20$ の平均重合度のものが好適である。 n が2未満の場合は、紡糸・伸延工程における樹脂組成物からの流出損失が大きく、30を越えると樹脂本体との相溶性や樹脂組成物の物理的性質を劣化させる恐れがある。一般式(2)の含りんポリエステル化合物は、例えばHCA、イタコン酸及びエチレングルコールとから、付加反応、ジエステル化反応、脱エチレングリコール重縮合反応を経て製造される(特開平11-80340号公報)。

【0026】本発明にいう難燃性とは、例えば繊維成形品においてはJIS L-1091に記載の方法、プロック成形品においてはJIS K7201記載の方法による試験により、難燃性又は自己消火性の格付けを指す。

【0027】

6

【0019】

【化8】



【0020】; $X_2 = X_3 = -H; X_1 = X_3 = -H, X_2 = -tert-C_4H_9$ 等が、Rとしては、 $- (C_2H_5)_n - (n=1 \sim 6)$;

【0021】

【化9】

【0023】

【化10】

(3)

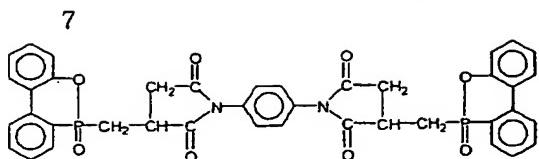
【実施例】次に、本発明の実施例について説明する。

【0028】(製造例1)水系懸濁重合法により還元粘度1.96のポリアクリロニトリル系樹脂(アクリロニトリル/酢酸ビニル=93対7重量比)90重量部(以下単に部という)と前記構造式(3)で示される含りんジイミド化合物[1,2-N,N'-ビス{(9,10-ジヒドロ-9-オキサ-10-ホスファフェナントレン-10-オキシド-10-イル)メチルスクシンイミド}-エタン](DIME)10重量部との混合物を、ヘンシェルミキサーで十分粉碎混合した後、ジメチルアセトアミドに上記粉碎混合物濃度が25%となるように溶解したものを紡糸原液とした。この紡糸原液を40°C、30%ジメチルアセトアミド水溶液を満たした紡糸浴で湿式紡糸し、沸騰水中で脱溶媒しながら5倍延伸処理した後、単繊維織度約3デニルの繊維を得た。P原子含有量: 0.90%。

【0029】(製造例2)製造例1において、ポリアクリロニトリル系樹脂90重量部の代わりに85重量部と、DIME 10重量部の代わりに構造式(5)

【0030】

【化11】



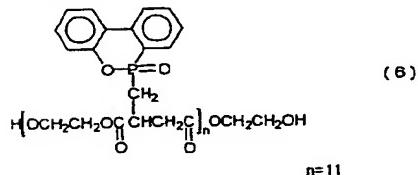
(5)

【0031】で示される含りんジイミド化合物 [1, 4-ビス { (9, 10-ジヒドロ-9-オキサ-10-ホスファフェナントレン-10-オキシド-10-イル) メチルスクシンイミドメチル} -ベンゼン] (D M I X) 15部とを使用した以外は製造例1と同様にして繊維を得た。P原子含有量: 1. 23%。

【0032】(製造例3) 製造例1において、ポリアクリロニトリル系樹脂90部と、構造式(6)

【0033】

【化12】



n=11

【0034】で示される含りんポリエステル化合物10部とを使用した以外は製造例1と同様にして繊維を得た。P原子含有量: 0. 97%。

(実施例) 製造例1～製造例3で得られた繊維成形品をJIS K-7201に記載の方法に準拠して、その難燃度を試験した。その結果を表1に示す。なお、比較例として製造例1で使用したポリアクリロニトリル系樹脂のみから製造例1と同様にして得られた繊維成形品についても試験した。

【0035】

【表1】

表 1

試験繊維成形品 製造例番号	極限酸素指数 (1.O.I.)
1	30~31
2	31~32
3	28~29
比較例	20~21
参考(前記引用文献Aより) ポリアクリロニトリル	19.9
ポリエチレンテレフタレート	20~21
塩素化モダクリル	29~30

【0036】

【発明の効果】本発明により得られるポリアクリロニトリル系樹脂成形品は、燃焼時に有害なハロゲン化合物を

生じることなく、又ホスゲンガス発生の恐れもなく、十分良好な難燃性を有する。

フロントページの続き

(51) Int. Cl. 7
//(C 08 L 33/20
67:04)

識別記号

F I
(C 08 L 33/20
67:04)

マーク*(参考)

(72)発明者 住友 浩
大阪府茨木市五日市1丁目10番24号 株式
会社三光開発科学研究所内
(72)発明者 岸本 大志郎
大阪府大阪市中央区南船場3丁目11番18号
三光株式会社内

Fターム(参考) 4F071 AA28X AA34 AA34X AA43
AA76X AC15 AE07 AF47
AH19 BA01 BA02 BB06 BC07
4J002 BG101 CF202 CF272 EW136
FA086 FD132 FD136 GK01
4L035 BB03 BB06 BB11 BB15 BB17
BB72 BB91 EE14 HH10 JJ25
KK05 LB09 MB16